

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-212965**

(43)Date of publication of application : **30.07.2003**

---

(51)Int.Cl.

C08G 59/40  
C08G 65/26  
C08L 51/00  
C08L 63/00

---

(21)Application number : **2002-018383**

(71)Applicant : **BROTHER IND LTD**

(22)Date of filing : **28.01.2002**

(72)Inventor : **MAEDA SANENOBU**

---

## (54) ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active-energy-ray-curable composition which adheres well even to a substrate such as polycarbonate.

SOLUTION: This active-energy-ray-curable composition contains (A) an epoxy compound, (B) an oxetane compound, (C) a cationic photopolymerization initiator, (D) a pigment as the colorant, and (E) a pigment dispersant. The dispersant (E) contains, as the effective component, a comb polymer which has basic anchors and is liquid at room temperature; hence, the composition adheres well even to such a substrate as polycarbonate, to which a conventional active-energy-ray-curable composition can not adhere well.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 10.06.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention belongs to the technical field of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product.

[0002]

[Description of the Prior Art] The constituent which will be hardened if an activity energy line like ultraviolet rays or an electron ray is irradiated is known, for example, it is widely used for applications, such as coating and printing.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For example, although to excel in the adhesion to a base material (for example, synthetic resin) is demanded when used for coating, there are some which a hardening paint film cannot stick easily like a polycarbonate in the matter used as a base material.

[0004] Moreover, although the hardening reaction of a hardening paint film might progress at the time of use and out gas might occur, since it became the cause of the cloudiness by out gas adhering to a smell or other parts, what the yield of out gas is extremely lessened for depending on an application (it is ideally made 0) was called for.

[0005] Even if the purpose of this invention is a base material like a polycarbonate, adhesion is to offer a good activity energy-line hardening setup-of-tooling product, and especially, its adhesion is good and is for generating of out gas to also offer few activity energy-line hardening setup-of-tooling products.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the activity energy-line hardening setup-of-tooling product with which an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 contains the pigment as the (A) epoxy compound, (B) oxetane compound, (C) light cationic initiator, and a (D) coloring agent, and the (E) pigment agent, support is a base and the aforementioned (E) pigment agent is characterized by making the comb polymer of a liquid into an active principle at a room temperature.

[0007] An activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 2 is characterized by the aforementioned (E) pigment agent being the presentation of 100% of active principles in an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1. In an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2, said support of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 3 is a base, and the comb polymer of a liquid is characterized by being a graft polymer at a room temperature.

[0008] Said graft polymer is characterized by an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 4 being the Pori (ethyleneimine)-Pori (1, 2-hydroxy stearin acid) graft polymer in an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 3.

[0009] An activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 5 In an activity energy-line hardening setup-of-tooling product given in any 1 term of claims 1-4, after making the total amount of the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound into the 100 weight sections (A) An epoxy compound is characterized by blending [ 5 - 95 weight section and (B) oxetane compound ] 0.5 -

12 weight section and the (E) pigment agent for 5 - 95 weight section and (C) light cationic initiator below in 20 weight sections.

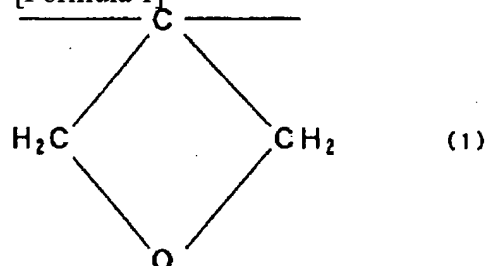
[0010] An activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 6 is [0011] characterized by blending the (E) pigment agent by two or less weight ratio to the (D) pigment 1 in an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 5.

[Embodiment of the Invention] What is illustrated next can be used as a (A) epoxy compound used for the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention. Moreover, if it is the epoxy compound currently used for the well-known activity energy-line hardening setup-of-tooling product, it can be used satisfactory.

[(A) Example of epoxy compound] bisphenol A diglycidyl ether, Bisphenol F diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, Bromination bisphenol A diglycidyl ether, bromination bisphenol F diglycidyl ether, Bromination bisphenol S diglycidyl ether, epoxy novolak resin, Hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol S diglycidyl ether, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3', 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5, 5-spiro -3, 4-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane, A screw (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, a screw (3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl - 3', 4' - epoxy -6'-methylcyclohexane carboxylate, Methylenebis (3, 4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diepoxide, The II (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), Epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, epoxy hexahydrophthalic acid G 2-ethylhexyl, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether; Ethylene glycol, Propylene glycol, By adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic series polyhydric alcohol, such as a glycerol The monoglycidyl ether of the diglycidyl ester; aliphatic series higher alcohol of the Pori glycidylethers; aliphatic series long-chain dibasic acid of the polyether polyol obtained; A phenol, The glycidyl ester of a monoglycidyl ether; higher fatty acid of the polyether alcohol which adds alkylene oxide to cresol, butylphenol, or these, and is obtained; Epoxidized soybean oil, Epoxy butyl stearate, epoxy stearin acid octyl, epoxidation linseed oil, epoxidation polybutadiene, etc.

[0012] (B) oxetane compound used for the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention is following chemical formula (1): [0013].

[Formula 1]



[0014] It is the compound which comes out and has one or more oxetane rings expressed, and this compound causes a polymerization reaction and crosslinking reaction by irradiating an activity energy line under existence of (C) light cationic initiator.

The following compound is illustrated as a (B) oxetane compound which has one [example of (B) oxetane compound] oxetane ring.

[0015] 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane, 3-(meta) allyloxy methyl-3-ethyl oxetane, Methylbenzene, 4-fluoro-[1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] benzene, (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) 4-methoxy-[1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] benzene, [1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) ethyl] Phenyl ether, The iso butoxy methyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The isobornyl oxy-ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The isobornyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the

2-ethylhexyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The ethyl diethylene-glycol (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dicyclopentadiene (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tetrahydrofurfuryl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tetrabromo phenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The 2-tetrabromo phenoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The TORIBUROMO phenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-TORIBUROMO phenoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-hydroxyethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-hydroxypropyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The butoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The pentachlorophenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the pentabromophenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the bornyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, etc.

[0016] The following compound is illustrated as a (B) oxetane compound which has two or more oxetane rings. 3, 7-screw (3-OKISETANIRU)-5-OKISA-nonane, 3, and 3'-(1, 3-(2-MECHIRENIRU) propane diyl screw (oxy-methylene)) screw - (3-ethyl oxetane), 1, 4-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] benzene, 1, 2-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] ethane, 1, 3-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] propane, The ethylene glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The triethylene glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tetraethylene glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tricyclodecane diyl dimethylene (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The trimethylol propane tris (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 1, 4-screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) butane, 1, 6-screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) hexane, The pentaerythritol tris (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The pentaerythritol tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The polyethylene-glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol hexa kiss (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol pentakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa kiss (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The caprolactone denaturation dipentaerythritol pentakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The ditrimethylol propane tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, EO denaturation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, PO denaturation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, EO denaturation hydrogenation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, PO denaturation hydrogenation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the EO denaturation bisphenol F (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, etc.

[0017] As an oxetane compound which can be used suitably, especially as a (B) component of this invention 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane, 1, 4-screw {[ (3-ethyl-3-OKISETANIRU) Methoxy] Methyl} benzene, 3-ethyl-3-(phenoxy methyl) oxetane, JI [1-ethyl (3-OKISETANIRU)] methyl ether, 3-ethyl-3-(2-ECHIRUHEKI siloxy methyl) oxetane, 3-ethyl-3-{[3-(triethoxy silyl) propoxy] Methyl} oxetane, OKISETA nil silsesquioxane, and phenol novolak oxetane are mentioned.

[0018] (B) an oxetane compound is one-sort independent -- it is -- it can be used combining two or more sorts. (C) light cationic initiator which constitutes the resin constituent of this invention is a compound which makes the cationic polymerization of the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound start by receiving energy lines, such as ultraviolet rays and an electron ray. (C) The onium salt which has the structure expressed with the following formula (2) as a desirable example of an optical cationic initiator can be mentioned. This onium salt is a compound which emits Lewis acid by receiving light.

[0019]

[Formula 2]

[R12a R13b R14c R15d W]+m[MXn+m]-m (2)

It is that R12, R13, R14, and R15 are the same or a different organic radical, and a cation is onium ion among a formula and (a+b+c+d) is [ W is S, Se, Te, P As, Sb Bi, O, I, Br, Cl, or N\*\*N, and / a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and ] equal to the valence of W. M is the metal or metalloid which constitutes the neutral atom of a halogenide complex [MXn+m], for example, is B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is halogen atoms, such as F, Cl, and Br, m is

the charge of the net of halogenide complex ion, and  $n$  is the valence of  $M$ .

[0020] In a formula (2) as an example of onium ion Diphenyliodonium, 4-methoxy diphenyliodonium, screw (4-methylphenyl) iodonium, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium, screw (dodecyl phenyl) iodonium, Triphenylsulfonium, diphenyl-4-thio phenoxyphenyl sulfonium, A screw [4-(diphenyl SURUFONIO)-phenyl] sulfide, a screw [4-(JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl) SURUHONIO)-phenyl] sulfide, eta5-2 and 4-(cyclo pen TAJIENIRU) [1, 2, 3, 4, 5, and 6-eta-(methylethyl)-benzene]-iron (1+) etc. is mentioned.

[0021] As an example of the anion ( $MX_n+m$ ) in the above-mentioned formula (2), tetrafluoroborate ( $BF_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ), hexafluoroantimonate ( $SbF_6^-$ ), hexafluoroarsenate ( $AsF_6^-$ ), hexa chloro antimonate ( $SbCl_6^-$ ), etc. are mentioned.

[0022] (C) As an onium salt which can be used as an optical cationic initiator, set to said general formula (2) and it is general formula:  $[MX_n(OH)-]$  (here) instead of  $[MX_n+m]$ .  $M$ ,  $X$ , and  $n$  are as a definition about a formula (2). The anion expressed, perchloric acid ion ( $ClO_4^-$ ), trifluoro methysulfonic acid ion ( $CF_3SO_3^-$ ), The onium salt which has other anions, such as fluorosulfonic acid ion ( $FSO_3^-$ ), toluenesulfonic acid ion, trinitrobenzene sulfonic acid ion, and trinitrotoluene sulfonic acid ion, is mentioned.

[0023] Furthermore, there is an aromatic series onium salt as an example of an onium salt usable as a (C) light cationic initiator. For example, an aromatic series halo NIUMU salt given in JP,50-151996,A, JP,50-158680,A, etc., JP,50-151997,A, JP,52-30899,A, VA group aromatic series onium salt given in VIA group aromatic series onium salt; JP,50-158698,A given in JP,56-55420,A, JP,55-125105,A, etc.; JP,56-8428,A, Aromatic series diazonium salt given in oxo-sulfoxonium salt; JP,49-17040,A given in JP,56-149402,A, JP,57-192429,A, etc.; a thio kinky thread RIUMU salt given in a U.S. Pat. No. 4,139,655 specification etc. is desirable. Moreover, iron / allene complex, an aluminum complex / photolysis silicon compound system initiator can be mentioned.

[0024] (C) As a commercial item of an optical cationic initiator UVI-6950 and UVI-6970 (screw [-- 4-(JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl) SURUHONIO) - phenyl sulfide] --) [ for example, ] UVI-6974(screw [4-diphenyl SURUHONIO)-phenyl] Mixture of sulfide bis-hexafluoroantimonate and diphenyl-4-thio phenoxyphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, UVI-6990 (above) (salt of the hexafluorophosphate of UVI6974) Union Carbide, ADEKAOPUTOMA SP-151, and SP-170 (screw [-- 4-(JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl) SURUHONIO) - phenyl sulfide] --) SP-150 (hexafluorophosphate of SP-170), SP-171 (above) Asahi Denka Kogyo K.K., Irgacure 261 (eta5-2, 4-cyclo pen TAJIEN-1-IRU) [(1, 2, 3, 4, 5, 6-eta) - (1-methylethyl) benzene]-iron (1+)-hexafluoro phosphate (1-) (above, Ciba-Geigy), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (above) Nippon Soda Co., Ltd., CD-1010, CD-1011, CD-1012 (above) (4-(2-hydroxy tetrapod DEKANIRU oxy-) diphenyliodonium hexafluoroantimonate) Sartomer, DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103 (- dimethyl sulfonium hexafluoroantimonate) (4-hydroxy naphthyl), TPS-102 (triphenylsulfoniumhexafluorophosphate), TPS-103 (triphenylsulfonium hexafluoroantimonate), MDS-103 (4-methoxypheny-diphenyl sulfonium hexafluoroantimonate), MPI-103 (4-methoxypheny iodonium hexafluoroantimonate), BBI-101 (screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium tetrafluoroborate), BBI-102 (screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluorophosphate), BBI-103 (above) (screw (4-tert-phenyl) iodonium hexafluoroantimonate) Green Chemistry, Degacure What can come to hand by trade names, such as K126 (screw [4-(diphenyl SURUHONIO)-phenyl] sulfide bis-hexafluorophosphate) (Degussa AG make), is mentioned. UVI-6970, UVI-6974, ADEKAOPUTOMA SP-170, SP-171, CD-1012, and MPI-103 can use it preferably among these. However, it is not limited to these instantiation.

[0025] (C) an optical cationic initiator is one-sort independent -- it is -- it can be used combining two or more sorts of things. (D) The pigment as a coloring agent can use a well-known thing without limitation especially. Although it is needless to say, pigments, such as a yellow pigment, the Orange pigment, red pigments, a violet pigment, a blue pigment, the Brown pigment, a black pigment, and white pigments, can be mixed. In addition, in the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of the conventional technique, although adhesion might fall when carbon black and a copper phthalocyanine were used as a pigment, this invention has also improved this point.

[0026] (E) That to which support is a base and a pigment agent makes the comb polymer of a liquid an active principle at a room temperature is used. As a base used as support, a primary amine salt, a secondary amine salt, a tertiary amine salt, quaternary ammonium salt, etc. are illustrated.

[0027] (E) As an active principle of a pigment agent, if support uses the comb polymer of a liquid at a room temperature by the base, even if it is the base material with which good adhesion was not acquired, with a conventional activity energy-line hardening setup-of-tooling product like a polycarbonate, adhesion will become good. (E) Although the solvent may be contained in the pigment agent, since a solvent may cause out gas, use of a solvent is not desirable at this point. Therefore, like, the thing [ that it is the presentation of 100% of active principles ] according to claim 2 of the (E) pigment agent is desirable, and generating of out gas can be prevented good by considering as 100% of active principles. Therefore, neither a smell nor cloudiness occurs.

[0028] There is support by the base and there is a graft polymer according to claim 3 as a suitable example of the comb polymer of a liquid at a room temperature. Since its pigment dispersibility is good since such a graft polymer has many adsorption sites, and its anchor effect is strong, its adhesion over difficulty adhesion base materials, such as a polycarbonate, improves more.

[0029] As a good example of a graft polymer (in a base, support is the comb polymer of a liquid at a room temperature) according to claim 3, there is a Pori (ethyleneimine)-Pori (1, 2-hydroxy stearin acid) graft polymer according to claim 4. There is trade name: Solsperse28000 (ABISHIA, Inc.) as the commercial item.

[0030] The compounding ratio of each component in the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention etc. Although what is necessary is just to set up suitably according to an application or direction for use, after making the total amount of a compounding ratio according to claim 5, i.e., the (A) epoxy compound, and (B) oxetane compound into the 100 weight sections (A) It is desirable to blend [ an epoxy compound / 5 - 95 weight section and (B) oxetane compound ] 0.5 - 12 weight section and the (E) pigment agent for 5 - 95 weight section and (C) light cationic initiator below in 20 weight sections.

[0031] (A) Although the rate of an epoxy compound and (B) oxetane compound (total amount 100 weight section), and (C) light cationic initiator changes with the class of (A) epoxy compound, the class of (B) oxetane compound, and the classes of (C) light cationic initiator, it is the desirable above-mentioned range.

[0032] On the other hand, since distribution will break if there are too many (E) pigment agents, and a pigment condenses and sediments, it is not desirable. Moreover, if a basic dispersant is added too much in a cationic polymerization system, since polymerization inhibition will occur and a reaction rate will fall, it is not desirable at this point. (E) When a pigment agent is made below into the 20 above-mentioned weight sections, the desirable compounding ratios of such faults not arising (or it fitting in harmless extent substantially) to the (E) pigment agent are below the 20 above-mentioned weight sections.

[0033] In addition, the desirable compounding ratio of the (E) pigment agent is restrained by the ratio with the (D) pigment. That is, even if the compounding ratio of the (E) pigment agent to the (D) pigment is too high, \*\*\*\* of distribution and hardening inhibition will occur. although the ratio of both this component is not uniform by the class of for example, (E) pigment agent, either, if the (E) pigment agent is blended by two or less weight ratio to the range 1 according to claim 6, i.e., the (D) pigment, -- distribution -- also breaking -- hardening inhibition does not take place, either.

[0034] The activity energy-line hardening setup-of-tooling product of claims 1-6 is applicable to coating, printing, etc. like a well-known activity energy-line hardening setup-of-tooling product (as ink). The arbitration component according to the concrete application, for example, a viscosity controlling agent etc., can be added. For example, what is necessary is just to adjust the viscosity to 30 or less mPa-s, in using as ink for ink jet printers.

[0035]

[Example] (Comparative experiments 1)

\*\* preparation of a constituent -- stirring mixing of the following component was carried out under a

room temperature and in the dark room, and the ink (activity energy-line hardening setup-of-tooling product) of examples 1 and 2 was manufactured.

Component epoxy compound : (A) 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, the 4-epoxy cyclohexane carboxylate [trade name:UVR-6110 and Union Carbide 30] weight section, The limonene die oxide [product made from elfatochem] 40 weight section (B) -- component oxetane compound: -- JI [ethyl ] methyl ether [trade name : (3-OKISETANIRU) OXT-221, the Toagosei]40 weight (section C) component light cationic initiator : Mixture [trade name:UVI-6990 of the hexa fluorophosphoric acid salt of triaryl sulfonium, and propylene carbonate, made in Union Carbide, Propylene carbonate 50% dilution ]4 weight section (50% of active principles) (D) -- component pigment: -- carbon black () [ Pigment ] Black 7 (example 1) Or a copper phthalocyanine () [ Pigment Blue ] 15:3(example 2) 3 weight (section E) component Pori (ethyleneimine)-Pori (1, 2-hydroxy stearin acid) graft-polymer [-- trade name: -- Solsperse28000 and the product made from ABISHIA -- it is]1.5 weight section -- The activity energy-line hardening setup-of-tooling product of examples 1-6 of a comparison which are different from an example at the point which used the thing of a publication for the following as a dispersant was also manufactured (the compounding ratio of each component is the same as an example).

Example [ of a comparison ] 1 pigment: Carbon black (Pigment Black 7)

Dispersant: The amount block copolymerization object of giant molecules, example of active principle 38% comparison 2 pigment:carbon black (Pigment Black 7) which have compatibility in Disperbyk162 (product made from big KEMI), and a pigment

Dispersant: Despa Ron DA-703-50 (Kusumoto formation make), the AMAIDO amine salt of the amount polyester acid of macromolecules, an example of active principle 50% comparison 3 pigment:copper phthalocyanine (Pigment Blue 15:3)

Dispersant: The amount block copolymerization object of giant molecules, example of active principle 38% comparison 4 pigment:copper phthalocyanine (Pigment Blue 15:3) which have compatibility in Disperbyk162 (product made from big KEMI), and a pigment

Dispersant: Despa Ron DA-703-50 (Kusumoto formation make), the AMAIDO amine salt of the amount polyester acid of giant molecules, example of active principle 50% comparison 5 pigment:carbon black (Pigment Black 7)

Dispersant: Solsperse32000 (product made from ABISHIA) and support are wax-like comb polymer and an example of active principle 100% comparison 6 pigment:copper phthalocyanine (Pigment Blue 15:3) at a room temperature in a base.

Dispersant: By the base, after Solsperse32000 (product made from ABISHIA) and support applied the class product obtained at the room temperature on wax-like comb polymer and the 100% \*\* hardening approach of active principles so that it may become the thickness of about 20 micrometers to the plate of a polycarbonate, they passed once the black light (addition quantity of light 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) of the conveyor type which installed the 120W [ /cm ] ultrahigh pressure mercury lamp, and stiffened it.

[0036] Testing machine: AIGU run daisy ECS-401GX (lamp output of 3.0kW) (the product made from Eye Graphics, band-conveyor type)

\*\* X-like bloodshed (X cut) which penetrates the paint film on the trial test piece by the X cut tape method, and reaches the flux line was attached with the cutter knife, the cellophane tape was stuck and torn off on it, and the adhesive superiority or inferiority of a between [ a base or a paint film ] were investigated (the JIS coating commercial-test approach K5400). In this trial, the condition of peeling of X cut section was observed by viewing, and it asked for the evaluation mark shown in degree table, and considered as the index when judging the superiority or inferiority between each test piece. In addition, when the test piece is produced by the recoating, it evaluates also about the condition of peeling between paint films. Moreover, peeling other than the part specified in "the condition of X cut section" is recording the condition, without considering as the object of evaluation.

[0037]

[Table 1]



評価点数	Xカット部の状態
10	はがれが全くない。
8	交点にはがれがなく、 Xカット部にわずかなはがれがある。
6	Xカット部の交点からいずれかの方向に、 1. 5 mm以内のはがれがある。
4	Xカット部の交点からいずれかの方向に、 3. 0 mm以内のはがれがある。
2	テープを貼ったXカット部の大部分に、 はがれがある。
0	Xカット部よりも大きくはがれる。

[0038] \*\* The base material with a paint film was placed on the hot plate heated at 110 degrees C of cloud tests, glassware was put on it, and the cloudiness in the container of 24 hours after was judged visually.

O : the above-mentioned test result with remarkable generating of x:cloudiness generating of

\*\* :cloudiness cloudy generating is not accepted to be at all is slightly accepted to be etc. is shown in Table 2.

[0039]

[Table 2]

	顔料	分散剤	積算光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	Xカット テープ法	曇り試験	アンカー	室温形状	標型
比較例 1	Pigment Black 7	Disperbyk162	1000	0	△	塗	液体	×
比較例 2	Pigment Black 7	DA-703-50	1000	0	△	塩基	液体	×
比較例 3	Pigment Blue 15:3	Disperbyk162	1000	0	△	酸	液体	×
比較例 4	Pigment Blue 15:3	DA-703-50	1000	0	△	塩基	液体	×
比較例 4	Pigment Black 7	Solaspere32000	1000	0	○	塩基	ワックス	○
比較例 6	Pigment Blue 15:3	Solaspere32000	1000	0	○	塩基	ワックス	○
実施例 1	Pigment Black 7	Solaspere28000	1000	10	○	塩基	液体	○
実施例 2	Pigment Blue 15:3	Solaspere28000	1000	8	○	塩基	液体	○

[0040] Examples 1 and 2 have the very good adhesion over the difficulty adhesion base material with which the trial and cloud test by the X cut tape method are represented by good results, i.e., a polycarbonate, and generating of out gas is not seen, either, as shown in the above-mentioned table 2. On the other hand, the examples 1-6 of a comparison have the inadequate adhesion over a difficulty adhesion base material so that clearly from the result of the trial by the X cut tape method. About a cloud test, although the examples 5 and 6 of a comparison were good, its examples 1-4 of a comparison were not good.

[0041] If support uses the (E) pigment agent which makes the comb polymer of a liquid an active principle at a room temperature by the base from these results, adhesion is very good and it can check that out gas does not occur, either.

The same (A) - (E) component as the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of an example is used. (Comparative experiments 2) (A) -- the constituent ((D) pigment: -- carbon black (Pigment Black 7) -- 3 weight sections --) to which the compounding ratio of - (C) component was changed variously (E) -- pigment agent: -- Solspers28000 (product made from ABISHIA) prepared immobilization in the 1.5 weight section like preparation of \*\* constituent of comparative experiments 1, carried out UV irradiation to it like the \*\* hardening approach, and performed the trial and \*\* cloud test by the \*\*X cut tape method. The result is shown in Table 3.

[0042]

[Table 3]

インク組成				検査特性値	
(A)	(A)	(B)	(C)		
UVI-6110 (重量部)	Limonene Dioxide (重量部)	OXT-221 (重量部)	UVI-6990 (重量部)	Xカットテープ法	曇り試験
90	5	5	0.1	未硬化	
60	20	20	0.1	未硬化	
30	30	40	0.1	未硬化	
10	20	70	0.1	未硬化	
5	5	90	0.1	未硬化	
5		95	0.1	未硬化	
90	5	5	0.5	10	○
60	20	20	0.5	10	○
30	30	40	0.5	10	○
10	20	70	0.5	10	○
5	5	90	0.5	10	○
5		95	0.5	10	○
90	5	5	4	10	○
60	20	20	4	10	○
30	30	40	4	10	○
10	20	70	4	10	○
5	5	90	4	10	○
5		95	4	10	○
90	5	5	10	10	○
60	20	20	10	10	○
30	30	40	10	10	○
10	20	70	10	10	○
5	5	90	10	10	○
5		95	10	10	○
90	5	5	12	10	○
60	20	20	12	10	○
30	30	40	12	10	○
10	20	70	12	10	○
5	5	90	12	10	○
5		95	12	10	○
90	5	5	15	8	△
60	20	20	15	8	△
30	30	40	15	8	△
10	20	70	15	8	△
5	5	90	15	8	△
5		95	15	8	△

[0043] The result of these comparative experiments 2 shows that the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound are satisfactory in the range of 5 - 95 weight section respectively, when the total amount of the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound is made into the 100 weight sections. (C) Since there is too little generating of the acid which is a polymerization initiation kind when an optical cationic initiator has too little this, don't harden, but in 15 weight sections, since after hardening of a paint film remains, and the diluent solvent in an optical cationic initiator blooms cloudy as out gas constituents and causes generating, the results of the X cut tape method and a cloud test fall a little. Therefore, (C) light cationic initiator can check that it is good the range of 0.5 - 15 weight section, and to blend in the range of 0.5 - 12 weight section preferably, when the total amount of the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound is made into the 100 weight sections.

[0044] When were experimented separately, and the total amount of the (A) epoxy compound and (B) oxetane compound was made into the 100 weight sections, it has checked that distribution will break by existence of a base if the (E) pigment agent exceeds 20 weight sections, and a pigment condensed and sedimented. Moreover, when restricting the basic (E) pigment agent to below 20 weight sections, polymerization inhibition did not occur, either.

[0045] (D) if the (E) pigment agent is blended by two or less weight ratio to the (D) pigment 1 due to the compounding ratio of a pigment and the (E) pigment agent -- distribution -- also breaking -- it has also checked that hardening inhibition did not take place, either. In the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of these things to this invention (A) after making the total amount of an epoxy compound and (B) oxetane compound into the 100 weight sections (A) 5 - 95 weight section and (B) oxetane compound 5 - 95 weight section, [ an epoxy compound ] (C) It can be said that it is desirable to blend 0.5 - 12 weight section and the (E) pigment agent for an optical cationic initiator below in 20 weight sections, and it is still much more more desirable to blend the (E) pigment agent by two or less weight ratio to the (D) pigment 1.

[0046] In addition, although various kinds of matter and numeric values with the gestalt (an example is included) of implementation of invention were illustrated, it is an example to the last and it cannot be overemphasized that it can carry out variously in the range which this invention is not limited to these examples and does not deviate from the summary of this invention.

[0047]

[Effect of the Invention] As explained as mentioned above, an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 (A) In the activity energy-line hardening setup-of-tooling product containing the pigment as an epoxy compound, (B) oxetane compound, (C) light cationic initiator, and a (D) coloring agent, and the (E) pigment agent Adhesion becomes good, even if support is a base and it is the base material with which good adhesion was not acquired in a conventional activity energy-line hardening setup-of-tooling product like a polycarbonate, since the aforementioned (E) pigment agent makes the comb polymer of a liquid an active principle at a room temperature.

[0048] In an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1, like claim 2 publication, if the (E) pigment agent is made the presentation of 100% of active principles, generating of out gas can be prevented good and neither a smell nor cloudiness will be generated. Moreover, in an activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2, if a graft polymer according to claim 3 is adopted, since pigment dispersibility is good since there are many adsorption sites, and the anchor effect is strong, the adhesion of this graft polymer over difficulty adhesion base materials, such as a polycarbonate, will improve more.

[0049] As a good example of the graft polymer (in a base, support is the comb polymer of a liquid at a room temperature) according to claim 3, there is a Pori (ethyleneimine)-Pori (1, 2-hydroxy stearin acid) graft polymer according to claim 4. This thing is trade name: Solsperser28000 (since it is marketed as ABISHIA, Inc., acquisition is easy and suitable for the mass production of the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention.).

[0050] To the activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention, after making the total amount of a compounding ratio according to claim 5, i.e., the (A) epoxy compound, and (B) oxetane compound into the 100 weight sections (A) 5 - 95 weight section and (B) oxetane compound 5 - 95 weight section, [ an epoxy compound ] (C) It is desirable to blend 0.5 - 12 weight section and the (E) pigment agent for an optical cationic initiator below in 20 weight sections, it is considering as this compounding ratio, distribution is stabilized, and polymerization inhibition does not occur.

[0051] Furthermore, by blending the (E) pigment agent by two or less weight ratio to the range 1 according to claim 6, i.e., the (D) pigment, the stability of distribution becomes fitness more and hardening inhibition does not take place, either.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-212965

(P2003-212965A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 0 2
65/26		65/26	4 J 0 0 5
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	4 J 0 3 6
63/00		63/00	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-18383(P2002-18383)

(22)出願日 平成14年1月28日(2002.1.28)

(71)出願人 000005267

ブラザー工業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号

(72)発明者 前田 実伸

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号

ブラザー工業株式会社内

(74)代理人 100082500

弁理士 足立 勉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】 ポリカーボネートのような基材であっても密着性が良好な活性エネルギー線硬化型組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) エポキシ化合物、(B) オキセタン化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) 着色剤としての顔料及び(E) 顔料分散剤を含む活性エネルギー線硬化型組成物において、前記(E) 顔料分散剤は、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを有効成分とするので、ポリカーボネートのような従来の活性エネルギー線硬化型組成物では良好な密着性が得られなかった基材であっても、密着性が良好になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ化合物、(B) オキシタン化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) 着色剤としての顔料及び(E) 顔料分散剤を含む活性エネルギー線硬化型組成物において、

前記(E) 顔料分散剤は、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを有効成分とすることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項2】 請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、

前記(E) 顔料分散剤は有効成分100%の組成であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、

前記アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーは、グラフトポリマーであることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項4】 請求項3記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、

前記グラフトポリマーは、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(1, 2-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーであることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項5】 請求項1から4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、(A) エポキシ化合物と(B) オキシタン化合物の総量を100重量部とした上で、(A) エポキシ化合物が5~95重量部、(B) オキシタン化合物が5~95重量部、(C) 光カチオン重合開始剤が0.5~12重量部、(E) 顔料分散剤が20重量部以下で配合されていることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項6】 請求項5記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、

(D) 顔料1に対して(E) 顔料分散剤が2以下の重量比で配合されていることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物の技術分野に属する。

## 【0002】

【従来の技術】紫外線や電子線のような活性エネルギー線を照射すると硬化する組成物が知られており、例えばコーティングや印刷などの用途に広く用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】例えばコーティングに用いられる場合、基材(例えば合成樹脂)への密着性に優れることが要求されるが、基材となる物質には、例えばポリカーボネートのように硬化塗膜が密着しにくいものがある。

【0004】また、使用時において硬化塗膜の硬化反応が進んでアウトガスが発生することがあったが、アウトガスが臭いや他の部位に付着することによる曇りの原因となるので、用途によってはアウトガスの発生量をきわめて少なくする(理想的には0にする)ことが求められていた。

【0005】本発明の目的は、ポリカーボネートのような基材であっても密着性が良好な活性エネルギー線硬化型組成物を提供することにより、特に、密着性が良好でアウトガスの発生も少ない活性エネルギー線硬化型組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、(A) エポキシ化合物、(B) オキシタン化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) 着色剤としての顔料及び(E) 顔料分散剤を含む活性エネルギー線硬化型組成物において、前記(E) 顔料分散剤は、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを有効成分とすることを特徴とする。

【0007】請求項2記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、前記(E) 顔料分散剤は有効成分100%の組成であることを特徴とする。請求項3記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、前記アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーは、グラフトポリマーであることを特徴とする。

【0008】請求項4記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、請求項3記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、前記グラフトポリマーは、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(1, 2-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーであることを特徴とする。

【0009】請求項5記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、請求項1から4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、(A) エポキシ化合物と(B) オキシタン化合物の総量を100重量部とした上で、(A) エポキシ化合物が5~95重量部、(B) オキシタン化合物が5~95重量部、(C) 光カチオン重合開始剤が0.5~12重量部、(E) 顔料分散剤が20重量部以下で配合されていることを特徴とする。

【0010】請求項6記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、請求項5記載の活性エネルギー線硬化型組成物において、(D) 顔料1に対して(E) 顔料分散剤が2以下の重量比で配合されていることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物に使用される(A) エポキシ化合物としては、次に例示するものを使用できる。また、公知の活性エネルギー線硬化型組成物に使用されているエポキシ化合物で

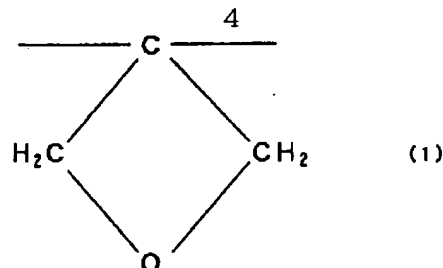
あれば、問題なく使用できる。

【0012】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物に使用される（Ｂ）オキセタン化合物は、次の化学式

(1) :

【0013】

【化1】



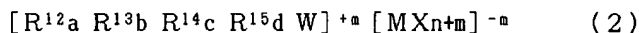
【0014】で表されるオキセタン環を1つ以上有する化合物であり、この化合物は、(C) 光カチオン重合開始剤の存在下で活性エネルギー線を照射することにより重合反応や架橋反応を起こす。

〔(B) オキセタン化合物の例〕オキセタン環を1個有する(B) オキセタン化合物としては次の化合物が例示される。

【0015】3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等。

50 【0016】オキセタン環を2個以上有する (B) オキ

セタン化合物としては次の化合物が例示される。3, 7-ビス(3-オキシセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-(1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキシセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタニルビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテ\*



式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nであり、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0〜3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体[MX<sub>n+m</sub>]

【0020】式(2)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム※50

\*ル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキシセタニルメチル)エーテルなど。

【0017】中でも、本発明の(B)成分として特に好適に使用できるオキシセタン化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキシセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシセタン、ジ[1-エチル(3-オキシセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロボキシ]メチル}オキシセタン、オキシセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキシセタンが挙げられる。

【0018】(B)オキシセタン化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明の樹脂組成物を構成する(C)光カチオン重合開始剤は、紫外線や電子線などのエネルギー線を受けることによって、(A)エポキシ化合物、(B)オキシセタン化合物のカチオン重合を開始させる化合物である。

(C)光カチオン重合開始剤の好ましい例として、下記の式(2)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

【0019】

【化2】

※ウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 $\eta^5-2, 4$ -(シクロペンタジェニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6- $\eta$ -(メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0021】上記の式(2)中における陰イオン(MX<sub>n+m</sub>)の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。

【0022】(C)光カチオン重合開始剤として使用することができるオニウム塩として、前記一般式(2)に

において、 $[MX_{n+m}]$ の代わりに一般式： $[MX_n(OH)^-]$ （ここで、M、Xおよびnは式(2)に関し定義の通りである。）で表される陰イオン、過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イオン( $CF_3SO_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $F SO_3^-$ )、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸イオン、トリニトロトルエンスルホン酸イオンなどの他の陰イオンを有するオニウム塩が挙げられる。

【0023】さらに、(C)光カチオン重合開始剤として使用可能なオニウム塩の例として芳香族オニウム塩がある。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩；特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩；特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキソニウム塩；特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩；米国特許第4,139,655号明細書に記載のチオビリリウム塩などが好ましい。また、鉄／アレン錯体、アルミニウム錯体／光分解ケイ素化合物系開始剤などを挙げることができる。

【0024】(C)光カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばUVI-6950、UVI-6970（ビス[4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエチル）フェニル）スルホニオ）-フェニルスルフィド]）、UVI-6974（ビス[4-ジフェニルスルホニオ）-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートとジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートとの混合物）、UVI-6990（UVI6974のヘキサフルオロホスフェイトの塩）（以上、ユニオンカーバイド社）、アデカオプターSP-151、SP-170（ビス[4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエチル）フェニル）スルホニオ）-フェニルスルフィド]）、SP-150（SP-170のヘキサフルオロホスフェイト）、SP-171（以上、旭電化工業（株））、Irgacure 261（ $\eta$ 5-2,4-シクロペンタジェン-1-イル）〔（1,2,3,4,5,6- $\eta$ ）-（1-メチルエチル）ベンゼン〕-鉄(1+)-ヘキサフルオロフォスフェート（1-）〕（以上、チバガイギー社）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株））、CD-1010、CD-1011、CD-1012（4-（2-ヒドロキシテトラデカニルオキシ）ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）（以上、サートマー社）、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103

（（4-ヒドロキシナフチル）-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、TPS-102（トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト）、TPS-103（トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、MDS-103（4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、MPI-103（4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）、BBI-101（ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート）、BBI-102（ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェイト）、BBI-103（ビス（4-tert-フェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）（以上、みどり化学（株））、Degacure K126（ビス[4-（ジフェニルスルホニオ）-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェイト）（デグサ社製）などの商品名で入手できるものが挙げられる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプターSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が好ましく使用できる。ただし、これら例示に限定されるものではない。

【0025】(C)光カチオン重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上のものを組み合わせて使用できる。

(D)着色剤としての顔料は公知のものを特に限定なく使用できる。言うまでもないが、黄色顔料、オレンジ顔料、赤色顔料、バイオレット顔料、青色顔料、ブラウン顔料、黒色顔料、白色顔料などの顔料を混用できる。なお、従来技術の活性エネルギー線硬化型組成物においては、カーボンブラックや銅フタロシアニンを顔料として使用した場合に密着性が低下することがあったが、本発明はこの点も改善している。

【0026】(E)顔料分散剤は、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを有効成分とするものが使用される。アンカーとなる塩基としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩などが例示される。

【0027】(E)顔料分散剤の有効成分として、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを用いると、ポリカーボネートのような従来の活性エネルギー線硬化型組成物では良好な密着性が得られなかった基材であっても、密着性が良好になる。(E)顔料分散剤には溶媒が含まれていてもよいが、溶媒がアウトガスの原因になることがあるので、この点で溶媒の使用は好ましくない。したがって、請求項2記載のように、(E)顔料分散剤は有効成分100%の組成であることが好ましく、有効成分100%とすることでアウトガスの発生を良好に防止できる。したがって、臭いや曇りが発生しない。

【0028】アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーの好適な例としては、請求項3記載のグラフトポリマーがある。このようなグラフトポリマーは、吸着点が



多いので顔料分散性が良好で、またアンカー効果が強いのでポリカーボネートなどの難密着基材に対する密着性がより向上する。

【0029】請求項3記載のグラフトポリマー（アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマー）の好例として、請求項4記載のポリ（エチレンイミン）-ポリ（1, 2-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマーがある。その市販品としては、商品名：Solisperse 28000（アビシア（株））がある。

【0030】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物における各成分の配合比などは、用途や用法に応じて適宜に設定すればよいが、請求項5記載の配合比、すなわち（A）エポキシ化合物と（B）オキシタン化合物の総量を100重量部とした上で、（A）エポキシ化合物が5～95重量部、（B）オキシタン化合物が5～95重量部、（C）光カチオン重合開始剤が0.5～12重量部、（E）顔料分散剤が20重量部以下で配合されるのが望ましい。

【0031】（A）エポキシ化合物及び（B）オキシタン化合物（総量100重量部）と（C）光カチオン重合開始剤との割合は、（A）エポキシ化合物の種類、（B）オキシタン化合物の種類及び（C）光カチオン重合開始剤の種類によって変化するが、好ましくは上記の範囲である。

【0032】一方、（E）顔料分散剤が多すぎると、分散が壊れて、顔料が凝集し沈降してしまうので好ましくない。また、塩基性の分散剤をカチオン重合系に添加しすぎると、重合阻害が起きて反応速度が低下してしまうので、この点でも好ましくない。（E）顔料分散剤を上記の20重量部以下にすると、これらの不具合が生じない（又は実質的に無害な程度におさまる）から、（E）顔料分散剤の好ましい配合比は、上記の20重量部以下である。

【0033】なお、（E）顔料分散剤の好ましい配合比は、（D）顔料との比率によっても制約される。つまり、（D）顔料に対する（E）顔料分散剤の配合比が高すぎても分散の壊れと硬化阻害が起きてしまう。この両成分の比率は、例えば（E）顔料分散剤の種類によっても一律ではないが、請求項6記載の範囲、すなわち（D）顔料1に対して（E）顔料分散剤が2以下の重量比で配合されているなら、分散の壊れも硬化阻害も起こらない。

【0034】請求項1～6の活性エネルギー線硬化型組成物は、公知の活性エネルギー線硬化型組成物と同様にコーティングや印刷（インクとして）等に使用できる。その具体的な用途に応じた任意成分、例えば粘度調整剤などを添加できる。例えばインクジェットプリンタ用のインクとして用いる場合には、その粘度を30mPa・s以下に調整すればよい。

【0035】

## 【実施例】（比較実験1）

### ①組成物の調製

次の成分を室温下、暗室内で攪拌混合して、実施例1、2のインク（活性エネルギー線硬化型組成物）を製造した。

#### （A）成分

エポキシ化合物：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールポキシレート  
[商品名：UVR-6110、ユニオンカーバイド（株）製] 30重量部、リモネンダイオキサイド [efatochem製] 40重量部

#### （B）成分

オキシタン化合物：ジ[エチル（3-オキシタニル）]メチルエーテル [商品名：OXT-221、東亜合成（株）製] 40重量部

#### （C）成分

光カチオン重合開始剤：トリアリルスルホニウムのヘキサフルオロリン酸塩とプロピレンカーボネートの混合物  
[商品名：UVI-6990、ユニオンカーバイド（株）製、プロピレンカーボネート50%希釈（有効成分50%）] 4重量部

#### （D）成分

顔料：カーボンブラック（Pigment Black 7）（実施例1）又は銅フタロシアニン（Pigment Blue 15:3）（実施例2）3重量部

#### （E）成分

ポリ（エチレンイミン）-ポリ（1, 2-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマー [商品名：Solisperse 28000、アビシア（株）製] 1.5重量部  
なお、分散剤として下記に記載のものを使用した点で実施例と異なる比較例1～6の活性エネルギー線硬化型組成物も製造した（各成分の配合比は実施例と同じ）。

#### 比較例1

顔料：カーボンブラック（Pigment Black 7）

分散剤：Disperbyk162（ビックケミー製）、顔料に親和性のある高分子量ブロック共重合物、有効成分38%

#### 比較例2

顔料：カーボンブラック（Pigment Black 7）

分散剤：デイズンDA-703-50（楠本化成製）、高分子量ポリエステル酸のアマイドアミン塩、有効成分50%

#### 比較例3

顔料：銅フタロシアニン（Pigment Blue 15:3）

分散剤：Disperbyk162（ビックケミー製）、顔料に親和性のある高分子量ブロック共重合物、有効成分38%

#### 比較例4

顔料：銅フタロシアニン（Pigment Blue 15：3）

分散剤：ディスパロンDA-703-50（楠本化成製）、高分子量ポリエステル酸のアמידアミン塩、有効成分50%

比較例5

顔料：カーボンブラック（Pigment Black 7）

分散剤：Solsperser 32000（アビシア製）、アンカーが塩基で、室温でワックス状の櫛型ポリマー、有効成分100%

比較例6

顔料：銅フタロシアニン（Pigment Blue 15：3）

分散剤：Solsperser 32000（アビシア製）、アンカーが塩基で、室温でワックス状の櫛型ポリマー、有効成分100%

#### ②硬化方法

上で得られた各組成物を、ポリカーボネートの板に約20μmの厚さになるように塗布した後、120W/cm<sup>2</sup> \*20

\*の超高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置（積算光量1000mJ/cm<sup>2</sup>）に1回通過させ、硬化させた。

【0036】試験機：アイグランデージECS-401GX（ランプ出力3.0kW）（アイグラフィックス（株）製、ベルトコンベアタイプ）

#### ③Xカットテープ法による試験

試験片の上の塗膜を貫通して素地面に達するX状の刃傷（Xカット）をカッターナイフで付け、その上にセロハンテープを貼り付けて引き剥がし、素地又は塗膜間との付着性の優劣を調べた（JIS規格塗料一般試験方法K5400）。この試験では、Xカット部の剥がれの状態を目視によって観察し、次表に示す評価点数を求め、各試験片間の優劣を判断する上での指標とした。なお、試験片が塗り重ねて作製されている場合は、塗膜間の剥がれの状態についても評価する。また、「Xカット部の状態」に規定した部位以外の剥がれは、評価の対象とせず、にその状態を記録している。

【0037】

【表1】

評価点数	Xカット部の状態
10	はがれが全くない。
8	交点にはがれがなく、Xカット部にわずかなはがれがある。
6	Xカット部の交点からいずれかの方向に、1.5mm以内のはがれがある。
4	Xカット部の交点からいずれかの方向に、3.0mm以内のはがれがある。
2	テープを貼ったXカット部の大部分に、はがれがある。
0	Xカット部よりも大きくはがれる。

#### 【0038】④曇り試験

110℃に熱したホットプレート上に塗膜付の基材を置き、その上にガラス容器をかぶせ、24時間後の容器内の曇りを目視にて判断した。

○：曇りの発生が全く認められない

※△：曇りの発生が僅かに認められる

×：曇りの発生が著しい

上記の試験結果などを表2に示す。

【0039】

【表2】

	顔料	分散剤	顔料重量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Xカット テープ法	曇り試験	アンカー	室温形状	標型
比較例1	Pigment Black 7	Disperbyk161	1000	0	$\Delta$	酸	液体	$\times$
比較例2	Pigment Black 7	DA-703-50	1000	0	$\Delta$	塩基	液体	$\times$
比較例3	Pigment Blue 15:3	Disperbyk161	1000	0	$\Delta$	酸	液体	$\times$
比較例4	Pigment Blue 15:3	DA-703-50	1000	0	$\Delta$	塩基	液体	$\times$
比較例5	Pigment Black 7	Solsperse32000	1000	0	$\bigcirc$	塩基	ワックス	$\bigcirc$
比較例6	Pigment Blue 15:3	Solsperse32000	1000	0	$\bigcirc$	塩基	ワックス	$\bigcirc$
実施例1	Pigment Black 7	Solsperse28000	1000	10	$\bigcirc$	塩基	液体	$\bigcirc$
実施例2	Pigment Blue 15:3	Solsperse28000	1000	8	$\bigcirc$	塩基	液体	$\bigcirc$

【0040】上記の表2に示す通り、実施例1、2はXカットテープ法による試験及び曇り試験とも良好な成績、すなわちポリカーボネートに代表される難密着基材に対する密着性がきわめて良好であり、アウトガスの発生も見られない。一方、比較例1～6はXカットテープ法による試験の結果から明らかなように難密着基材に対する密着性が不十分である。曇り試験については、比較例5、6は良好であるものの比較例1～4は良好ではなかった。

【0041】これらの結果から、アンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマーを有効成分とする(E)顔料分散剤を使用すると、密着性がきわめて良好で、アウトガ\*

\*スも発生しないことが確認できる。

(比較実験2) 実施例の活性エネルギー線硬化型組成物と同じ(A)～(E)成分を使用し、(A)～(C)成分の配合比をさまざまに変化させた組成物( (D) 顔料:カーボンブラック(Pigment Black 7)は3重量部、(E)顔料分散剤:Solsperse 28000(アビスシア製)は1.5重量部に固定)を比較実験1の①組成物の調製と同様に調製して、②硬化方法と同様に紫外線照射し、③Xカットテープ法による試験及び④曇り試験を行った。その結果を表3に示す。

【0042】

【表3】

インク組成				塗膜特性値	
(A) UVI-6110 (重量部)	(A) Limonene Dioxide (重量部)	(B) OXT-221 (重量部)	(C) UVI-690 (重量部)	Xカットテープ法	曇り試験
90	5	5	0.1	未硬化	
60	20	20	0.1	未硬化	
30	30	40	0.1	未硬化	
10	20	70	0.1	未硬化	
5	5	90	0.1	未硬化	
5		95	0.1	未硬化	
90	5	5	0.5	10	○
60	20	20	0.5	10	○
30	30	40	0.5	10	○
10	20	70	0.5	10	○
5	5	90	0.5	10	○
5		95	0.5	10	○
90	5	5	4	10	○
60	20	20	4	10	○
30	30	40	4	10	○
10	20	70	4	10	○
5	5	90	4	10	○
5		95	4	10	○
90	5	5	10	10	○
60	20	20	10	10	○
30	30	40	10	10	○
10	20	70	10	10	○
5	5	90	10	10	○
5		95	10	10	○
90	5	5	12	10	○
60	20	20	12	10	○
30	30	40	12	10	○
10	20	70	12	10	○
5	5	90	12	10	○
5		95	12	10	○
90	5	5	15	8	△
60	20	20	15	8	△
30	30	40	15	8	△
10	20	70	15	8	△
5	5	90	15	8	△
5		95	15	8	△

【0043】この比較実験2の結果から、(A)エポキシ化合物と(B)オキセタン化合物の総量を100重量部とした場合、(A)エポキシ化合物及び(B)オキセタン化合物は、それぞれ5～95重量部の範囲で問題ないことが分かる。(C)光カチオン重合開始剤は、これが少なすぎると重合開始種である酸の発生が少なすぎるため硬化せず、15重量部では、光カチオン重合開始剤中の希釈溶媒が塗膜の硬化後も残り、アウトガス成分として曇り発生原因となるためXカットテープ法及び曇り試験の成績がやや低下する。したがって、(C)光カチオン重合開始剤は、(A)エポキシ化合物と(B)オキセタン化合物の総量を100重量部とした場合に、0.5～15重量部の範囲、好ましくは0.5～12重量部の範囲で配合するのがよいことが確認できる。

【0044】別途実験したところでは、(A)エポキシ化合物と(B)オキセタン化合物の総量を100重量部とした場合に、(E)顔料分散剤が20重量部を超えると塩基の存在により分散が壊れて、顔料が凝集し沈降してしまうことが確認できた。また、塩基性の(E)顔料分散剤を20重量部以下に制限すれば、重合阻害も起きなかった。

【0045】(D)顔料と(E)顔料分散剤の配合比の\*

\*関係では、(D)顔料1に対して(E)顔料分散剤が20以下の重量比で配合されているなら、分散の壊れも硬化阻害も起こらないことも確認できた。これらのことから、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物においては、(A)エポキシ化合物と(B)オキセタン化合物の総量を100重量部とした上で、(A)エポキシ化合物が5～95重量部、(B)オキセタン化合物が5～95重量部、(C)光カチオン重合開始剤が0.5～12重量部、(E)顔料分散剤が20重量部以下で配合されるのが望ましく、さらに、(D)顔料1に対して(E)顔料分散剤が2以下の重量比で配合されることが一層望ましいといえる。

【0046】なお、発明の実施の形態(実施例を含む)で各種の物質や数値を例示したが、あくまでも例であり、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でさまざまに実施できることは言うまでもない。

【0047】

【発明の効果】以上、説明したとおり、請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、(A)エポキシ化合物、(B)オキセタン化合物、(C)光カチオン重合開始剤、(D)着色剤としての顔料及び(E)顔料分散剤

を含む活性エネルギー線硬化型組成物において、前記  
(E) 顔料分散剤は、アンカーが塩基で、室温で液体の  
櫛型ポリマーを有効成分とするので、ポリカーボネート  
のような従来の活性エネルギー線硬化型組成物では良好  
な密着性が得られなかった基材であっても、密着性が良  
好になる。

【0048】請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組  
成物において、請求項2記載のように、(E) 顔料分散  
剤を有効成分100%の組成にすれば、アウトガスの発  
生を良好に防止でき、臭いや曇りは発生しない。また、  
請求項1又は請求項2記載の活性エネルギー線硬化型組  
成物において、請求項3記載のグラフトポリマーを採用  
すると、このグラフトポリマーは、吸着点が多いので顔  
料分散性が良好で、またアンカー効果が強いのでポリカ  
ーボネートなどの難密着基材に対する密着性がより向上  
する。

【0049】その請求項3記載のグラフトポリマー（ア  
ンカーが塩基で、室温で液体の櫛型ポリマー）の好例と  
して、請求項4記載のポリ（エチレンイミン）-ポリ

（1，2-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマー  
がある。このものは、商品名：Solspense 28  
000（アビシア（株）として市販されているので、入  
手が容易であり、本発明の活性エネルギー線硬化型組成  
物の量産に適している。

【0050】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物に  
は請求項5記載の配合比、すなわち（A）エポキシ化合  
物と（B）オキセタン化合物の総量を100重量部とし  
た上で、（A）エポキシ化合物が5～95重量部、

10 （B）オキセタン化合物が5～95重量部、（C）光カ  
チオン重合開始剤が0.5～12重量部、（E）顔料分  
散剤が20重量部以下で配合されるのが望ましく、この  
配合比とすることで、分散が安定し、重合阻害が発生す  
ることもない。

【0051】さらに、請求項6記載の範囲、すなわち  
（D）顔料1に対して（E）顔料分散剤を2以下の重量  
比で配合することで、分散の安定性がより良好になり、  
硬化阻害も起こらない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BJ00X CD00W FD096 GH00

HA01

4J005 AA07 BA00

4J036 AA02 AB06 AB07 AB09 AC08

AC12 AD01 AD05 AD08 AD09

AK03 DA04 DB30 FA01 FA08

FB01 HA02 JA01 KA01